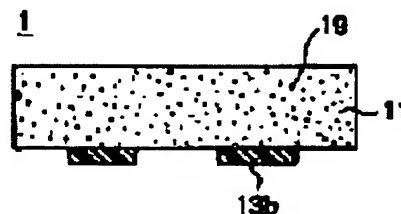


DECORATIVE SHEET**Publication number:** JP11207876**Publication date:** 1999-08-03**Inventor:** SHIMIZU KAZUHIKO**Applicant:** DAINIPPON PRINTING CO LTD**Classification:**

- International: *E04F13/07; B32B27/00; B32B27/18; B32B27/32; B32B33/00; C09K3/00; C09K15/30; E04F13/00; C09K3/00; E04F13/07; B32B27/00; B32B27/18; B32B27/32; B32B33/00; C09K3/00; C09K15/00; E04F13/00; C09K3/00; (IPC1-7): B32B27/00; B32B27/18; B32B27/32; B32B33/00; C09K3/00; C09K15/30; E04F13/00*

- european:**Application number:** JP19980017466 19980129**Priority number(s):** JP19980017466 19980129[Report a data error here](#)**Abstract of JP11207876**

PROBLEM TO BE SOLVED: To eliminate a decomposition or an elution of an ultraviolet absorbent at the time of embossing in a manufacturing step or at the time of using for a long period as a product by decorating a base material sheet made of an olefin thermoplastic elastomer and containing an inorganic ultraviolet absorbent. **SOLUTION:** The decorative sheet 1 is obtained by forming a design print layer 13b on a rear surface of a base material sheet 11 made of a transparent olefin thermoplastic elastomer. An inorganic ultraviolet absorbent 19 is added into the sheet 11. The absorbent 19 absorbs to shut OFF an ultraviolet ray in the sheet 11 itself and arriving at the layer 13b under the sheet 11 to prevent occurrence of a fading, a releasing, a strength decrease, a crack or the like. The sheet 1 suitably further contains a hindered amine radical scavenger in the base material sheet or a surface protective sheet containing the absorbent.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-207876

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
B 3 2 B 27/00		B 3 2 B 27/00	E
27/18		27/18	A
27/32		27/32	E
33/00		33/00	
C 0 9 K 3/00	1 0 4	C 0 9 K 3/00	1 0 4 Z
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-17466

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月29日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 清水 和彦

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

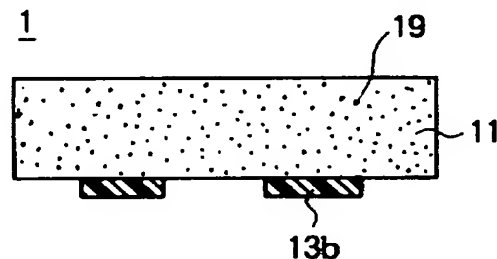
(74) 代理人 弁理士 佐藤 隆久

(54) 【発明の名称】 化粧シート

(57) 【要約】

【課題】製造工程でのエンボス加工時や製品としての長期間使用時に紫外線吸収剤が分解したり浸出したりすることがなく、耐熱性、耐久性および耐候性に優れた化粧シートを提供する。

【解決手段】オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる基材シート11と、基材シートに印刷層13等の装飾処理を施してなり、基材シート11には無機系紫外線吸収剤19を含有する構成とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる基材シートに装飾処理をほどこして成り、前記基材シート中に無機系紫外線吸収剤を含有し成ることを特徴とする化粧シート。

【請求項2】オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる基材シートと、

前記基材シートの上層に形成された少なくとも一層の印刷層と、

前記印刷層の上層に形成された透明なオレフィン系熱可塑性エラストマーからなる表面保護シートとから成り、少なくとも前記表面保護シート中に、無機系紫外線吸収剤を含有することを特徴とする化粧シート。

【請求項3】前記無機系紫外線吸収剤を含有する基材シート又は表面保護シートが更にヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤を含有する請求項1または2に記載の化粧シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種形状の木質系基材、窯業系無機質基材、金属系基材等の表面に貼付して建築物の内装、建具の表面化粧、車輦内装用等の化粧板として用いる意匠効果の高い表面化粧用の化粧シートに関する。

【0002】

【従来の技術】従来の建築物の内装等に用いる表面化粧用の化粧シートとしては、ポリ塩化ビニル系樹脂をシート基材とし、絵柄の印刷などにより装飾処理を施して形成した化粧シートが用いられてきた。このような化粧シートは、例えば木目等の絵柄の印刷、あるいはその他の装飾処理を施すことにより美観を高めることが可能となる。

【0003】しかしながら、上記の従来の化粧シートは、素材にポリ塩化ビニル系樹脂を使用しているため、燃焼時に塩素系ガスが発生するので、環境汚染の問題があった。

【0004】上記の問題を解決するために、オレフィン系熱可塑性エラストマーをシート基材とし、絵柄の印刷などにより装飾処理を施して形成した化粧シートが特開平6-79830号公報等で提案されている。オレフィン系熱可塑性エラストマーは燃焼時に塩素系ガスを発生することがなく、環境汚染の問題がない。

【0005】上記のオレフィン系熱可塑性エラストマーをシート基材とした化粧シートにおいて、装飾処理として絵柄の印刷層を設ける場合には、この印刷層の褪色を抑制し、印刷層を保護する目的で、印刷層の上層に配置されるオレフィン系熱可塑性エラストマーシート中に、ベンゾトリアゾール系化合物、サリシレート系化合物、ベンゾフェノン系化合物あるいはシアノアクリレート系化合物に大別される有機系紫外線吸収剤が添加されてい

る。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の有機系紫外線吸収剤は、内装用途で要求される耐候性（後述のW. O. M試験で最大1000時間照射迄での耐久性）の化粧シート、或いはエンボス加工等の熱加工を行わない化粧シートについては、何とか使用可能ではあるが、外装用途や熱加工のある化粧シートに対してはなお不十分であり、耐熱性や耐久性が低いという問題があった。例えば、装飾処理として化粧シート表面にエンボス加工を行う際に揮発あるいは分解して紫外線吸収能力が低下したり、エンボス加工用のローラーを汚染したり、また、シート表面に溶出（ブリード）してその上層に形成する上塗層との密着強度を低下させたりする。

【0007】また、上記の有機系紫外線吸収剤は、化粧シートとして長期的に使用した場合、紫外線の吸収による分解、あるいは熱分解が起こり、紫外線吸収能力が低下したり、化粧シートを構成する積層体の層間の密着強度が低下する、或いはまた日光に曝露された場合に経時的な溶出によって基材中の紫外線吸収剤量が低下していくことによる耐光（候）性の低下を起こすという問題がある。例えば、上記の有機系紫外線吸収剤をオレフィン系熱可塑性エラストマーシート中に含有する従来の化粧シートは、カーボンアーク燈型サンシャインウエザオメータ（Weather-O-Meter）耐候性劣化促進試験（以下W. O. M試験とも略称する）において、2000時間経過した時点で層間の密着強度の低下が起きていた。ここで、W. O. M試験の条件としては、JIS-A-1415で規定されているカーボンアーク燈サンシャインウエザオメータ（Weather-O-Meter）試験機を用い、（ブラックパネル温度：63℃、降雨時間：120分中降雨（水のスプレー）18分間）という条件とした。化粧シート中でも特に外装用途の化粧シートとしては、上記のW. O. M試験において、3000時間以上の耐候性が必要とされている。

【0008】本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、従って、本発明は、製造工程でのエンボス加工時や製品としての長期間使用時に紫外線吸収剤が分解したり溶出したりすることがなく、長期間にわたって基材シートや表面保護膜シート自体、或いはその下の印刷層の褪色を抑制して印刷層を保護することができる、耐熱性、耐久性および耐候性に優れた化粧シートを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明の化粧シートは、オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる基材シートに装飾処理をほどこして成り、前記基材シート中に無機系紫外線吸収剤を含有し成ることを特徴とする。

【0010】また、上記の目的を達成するために、本発

明の化粧シートは、オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる基材シートと、前記基材シートの上面に形成された少なくとも一層の印刷層と、前記印刷層の上面に形成された透明なオレフィン系熱可塑性エラストマーからなる表面保護シートとから成り、少なくとも前記表面保護シート中に、無機系紫外線吸収剤を含有することを特徴とする。

【0011】上記の本発明の化粧シートは、表面保護シート、或いは基材シート中に無機系紫外線吸収剤を含有しており、基材シートや表面保護層自体、或いはその下層に形成されている印刷層の褪色を抑制して保護する機能を有しており、無機系紫外線吸収剤は製造工程でのエンボス加工時や製品としての長期間使用時に分解や溶出などをすることがないので、紫外線吸収能力が低下したり、エンボス加工用のローラーを汚染したり、あるいは上塗層と基材シートや表面保護シートとの層間の密着強度が低下したりすることがなく、耐熱性、耐久性および耐候性に優れ、生産性および品質安定性を向上することが可能である。

【0012】上記の本発明の化粧シートは、好適には、前記無機系紫外線吸収剤を含有する基材シート又は表面保護シートが更にヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤を含有する。無機系紫外線吸収剤として超微粒子化したものを用いた場合、粒子表面の活性が高いので触媒作用を強く生じたり、再凝集して分散しにくくなる現象が生じることがあるが、ヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤を含有することで上記の現象を抑制することができ、本発明の効果を有効に享受することが可能となる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の化粧シートの代表的な実施の形態について、図面を参照して説明する。図1は本発明の化粧シートの1実施形態の断面図である。ここで、本実施形態の化粧シート1は透明なオレフィン系熱可塑性エラストマーからなる基材シート11の裏面に絵柄印刷層13bを形成してなるものである。基材シート11中には、無機系紫外線吸収剤19が添加されてなる。この紫外線吸収剤19は、基材シート11それ自体、及びその下方にある絵柄印刷層13bに到達する紫外線を吸収遮断して、その褪色、剥離、強度低下、亀裂等の発生を防止する。

【0014】図2は本発明の別の実施形態の化粧シートの断面図である。本実施形態の化粧シート1はダブリング（2層積層）タイプであって、オレフィン系熱可塑性エラストマーからなり、顔料等の着色剤14を添加して着色して不透明（可視光吸収性）としたシート基材11と、オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる透明（可視光透過性）である表面保護シート16を有する。シート基材11と表面保護シート16の間に、プライマー層12、ベタ印刷層13a、絵柄印刷層13bとからなる印刷層13および接着剤層15が積層して形成され

ている。また、シート基材11の表面保護シート16と反対側の面には、バックプライマー層10が積層して形成されている。また、表面保護シート16のシート基材11と反対側の面にはエンボス加工などにより凹部16aが形成されて表面保護シート16の表面が凹凸形状による模様を有しており、凹部16a中にはワイピング法により着色インキ18が埋め込まれている。また、さらにその上層に上塗層17が形成されている。更に図示は略すが、本発明の化粧シートの実施形態として、上記の他に、基材シートのみ、或いは基材シートと表面保護シートの積層体から成り、これらの構成シートのうち少なくとも最表面に位置するシート中に無機系紫外線吸収剤を含有するものであれば、いずれの態様でも良い。そして、無機系紫外線吸収剤が含有された層それ自体或いは、その下方に位置する層が紫外線の影響から保護される。

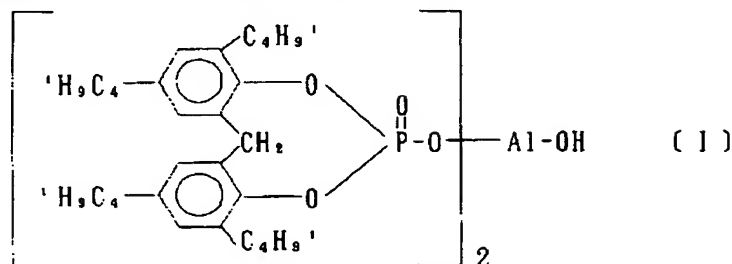
【0015】上記の各実施形態に於いて、シート基材11および表面保護シート16は、オレフィン系熱可塑性エラストマーをシート状に加工したものをを用いる。ここで、オレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、(1)特公平53-34210号公報等に記載のもの、即ち、ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン-1共重合体、ポリプロピレン、プロピレン・ブテン-1共重合体、ポリブテン-1、ブテン-1・プロピレン・エチレン・3元共重合体、ブテン-1・ヘキセン-1・オクテン-1・3元共重合体、ポリメチルペンテン等の結晶質ポリオレフィンをハードセグメントとし、これに各種モノオレフィンゴム等のゴムを部分架橋したものをソフトセグメントとして混合したもの、(2)特開平6-16832号公報に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー、(3)特公平6-23278号公報に記載のアイソタクチックポリプロピレンをハードセグメントとし、アタクチックポリプロピレンをソフトセグメントとし、ハードセグメントとソフトセグメントの重量比を10:90~90:10で混合してなるポリプロピレン系のオレフィン系熱可塑性エラストマー、(4)特開昭54-60370号公報および特開昭55-111226号公報に記載されているように、上記のオレフィン系熱可塑性エラストマーに、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸、マレイン酸無水物等のカルボキシル基、水酸基などの極性官能基を有する化合物を10⁻⁴~10重量%、好ましくは10⁻³~5重量%グラフト重合したもの、(5)ポリエチレンを一層とし、エチレンとアクリル酸、メタアクリル酸、エタアクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸共重合体の共重合体、またはその金属中和物を他の一層とする共押出熔融ウェブを基材に押出ラミネートしたもの、(6)特開平5-77371号公報、特開平9-111055号公報等に記載のエチレン-プロピレン-ブテン3元共重合体系オレフィン系熱

可塑性エラストマー、例えば、プロピレン含有量90重量%以上のプロピレンとエチレンまたはノルブテンとのランダム共重合体等のポリオレフィン系樹脂100重

量部に、下記式(1)、

【0016】

【化1】



【0017】で表されるリン酸アリールエステル化合物を主成分とする透明造核剤を0.1~0.50重量部、及び炭素数12~22の脂肪族アミド0.003~0.3重量部を溶解混練して得られるポリオレフィン組成物(尚、ブテンとしては、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレンのいずれも用いることができるが、特に、1-ブテンが好ましい。)、(7)プロピレン成分含有率が50重量%以上の非晶質のポリオレフィンを20~100重量%と、結晶性ポリプロピレンを80~0重量%含有してなる樹脂組成物、を用いることができ、さらに上記のオレフィン系熱可塑性エラストマーの積層体も用いることができる。

【0018】上記のオレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、特に以下のものを好ましく用いることができる。

(1) アイソタクチックポリプロピレン(ハードセグメント)とアタクチックポリプロピレン(ソフトセグメント)とのブレンドからなるオレフィン系熱可塑性エラストマー、アイソタクチックポリプロピレン(ハードセグメント)とアタクチックポリプロピレン(ソフトセグメント)とのブレンドしたもの(特公平6-23278号公報参照)。

(2) エチレン-プロピレン-ブテン3元共重合体系の熱可塑性エラストマー(特開平5-77371号公報、特開平9-11055号公報等参照)。

(3) 特公平6-23278号公報記載のアイソタクチックポリプロピレンをハードセグメント、アタクチックポリプロピレンをソフトセグメントとするポリプロピレン系のオレフィン系熱可塑性エラストマー、およびこのオレフィン系熱可塑性エラストマーに、更にアクリル酸、メタアクリル酸、エタアクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、およびこれらの酸無水物等のカルボキシル基、水酸基などの極性官能基を有する化合物をグラフト重合したオレフィン系熱可塑性エラストマー。上記オレフィン系熱可塑性エラストマーには、その耐クリープ変形性、易接着性を改質する目的で、必要に応じて無機充填剤を添加しても良い。一般的には、表面保護シート16中には、透明性確保の為無添加か、或いは添

加しても極力少量とする。一方、図2の構成に於ける基材シートの場合、一般的には透明性不要な為、上記物性改質の為に必要十分な量の無機充填剤を添加することが好ましい。無機充填剤としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレー、タルク等を5~30重量%程度添加する。

【0019】上記のオレフィン系熱可塑性エラストマーからなる基材シート又は表面保護シートの膜厚は、例えば50~200 μ m程度であり、延伸シート、未延伸シートのいずれも使用可能であるが、Vカット加工時の成形適性上は、未延伸シートの方が良好である。

【0020】また、表面保護シート16が存在する図2の如き構成の場合には、装飾処理として表面保護シート16の下層に設けられる印刷層の褪色を抑制し、印刷層を保護する目的で、表面保護シート16中には必ず無機系紫外線吸収剤を含有する。そして、この場合には、基材シート中の無機系紫外線吸収剤は、不必須であり、表面保護シート中の紫外線吸収作用のみで十分であれば、基材シート11中への無機系紫外線吸収剤の添加は省略しても良い。図1の如き構成の場合には、基材シート11が最表面となる為、基材シート中への無機系紫外線吸収剤の添加は必須となる。

【0021】上記の無機系紫外線吸収剤としては、例えば、(1)ルチル型構造を有する TiO_2 の含有率が90%以上で、一次粒子径が0.02~0.05 μ mの球状または紡錘状の超微粒子酸化チタン、(2) Fe_2O_3 含有率が99.5%以上で、平均粒子径が0.1 μ m以下の超微粒子酸化鉄、(3) CeO_2 含有率が65 \pm 3%で、一次粒子径が0.008 μ mの超微粒子酸化セリウム、(4) ZnO 含有率が99%以上で、一次粒子径が0.005~0.04 μ mの超微粒子酸化亜鉛、(5) SiO_2 (含有率が18%)と CeO_2 (含有率が24%)で、タルク、マイカ、シリカ等の核顔料を被覆している、平均粒子径が0.1~50 μ mの薄片状または塊状粒子であるシリカ-酸化セリウム被覆顔料などを用いることができる。

【0022】上記のような超微粒子化された紫外線吸収剤は、同一重量で比較する場合粒子径の大きなものより

も粒子の個数が多いため、各粒子に紫外線があたる確率が高くなり、紫外線吸収能が高くなる。また、表面保護シート16のオレフィン系熱可塑性エラストマーに練り込んだときに透明性を確保することができ、且つ下層に形成されている印刷層等の装飾層への影響を遮断することができる。

【0023】しかしながら、一方で超微粒子化された紫外線吸収剤は、粒子表面の活性が高いので、触媒作用を強く生じたり、再凝集して分散しにくくなる現象が生じることがある。この現象を抑制するために、表面保護シート16のオレフィン系熱可塑性エラストマーにビス(2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、ビス(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート等のヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤、ピペリジニル系ラジカル捕捉剤等のラジカル捕捉剤を添加することが好ましく、さらに好ましくはヒンダードアミン系のラジカル捕捉剤を添加する。

【0024】また、上記のような無機系紫外線吸収剤の超微粒子の表面を Al_2O_3 あるいは SiO_2 などで表面処理して用いることが好ましい。

【0025】装飾処理としては印刷層の形成、金属薄膜の形成、顔料等の着色剤のシート中への練込み、凹凸模様の形成等がある。

【0026】印刷層13は、ベタ印刷層13aのみ、絵柄印刷層13bのみ、或いはベタ印刷層13aの表面に絵柄印刷層13bを重ねて形成する態様の、いずれかの態様を採用する。絵柄印刷層13bは、インキあるいは塗料を印刷して形成することができる。インキあるいは塗料としては、通常の印刷において用いるものを用いることができる。インキのバインダーとしては、例えば、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等の塩素化ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、セルロース系樹脂などを用いることができる。また、上記の材料を一種又は二種以上を混合して用いることもできる。

【0027】また、上記のインキあるいは塗料の着色剤(顔料)としては、例えば、チタン白、亜鉛華、弁柄、朱、群青、コバルトブルー、チタン黄、カーボンブラック等の無機顔料、イソインドリノン、ハンザイエローA、キナクリドン、パーマネントレッド4R、フタロシアニブルー、インダスレンブルーRS、アニリンブラックなどの有機顔料(染料を含む)、アルミニウム、真鍮等の箔粉からなる金属顔料、二酸化チタン被覆雲母、塩基性炭酸鉛等の箔粉からなる真珠光沢(パール)顔料などを用いることができる。また、上記の着色剤を二種以上添加して用いることもできる。インキあるいは塗料としては、透明(可視光透過性)でも不透明(隠蔽性、可視光吸収性)でもよい。

【0028】上記のインキあるいは塗料により絵柄印刷層13bを設ける方法としては、グラビア印刷、オフセット印刷、シルクスクリーン印刷、転写シートからの転写印刷など、公知の印刷法を用いることができる。絵柄印刷層13bに形成する絵柄模様としては、木目模様、石目模様、布目模様、皮紋模様、幾何学図形、文字あるいは記号、全面ベタなど、様々な絵柄を形成することができる。また、上記の絵柄を組み合わせて形成することもできる。

【0029】また、上記のインキあるいは塗料のうち、不透明(隠蔽性、可視光吸収性)のインキあるいは塗料を用いて上記の印刷法により全面ベタとして印刷し、ベタ印刷層13aを形成することもできる。ベタ印刷層13aと上記の絵柄印刷層13bをともに設ける場合には、図2の如くベタ印刷層13aを絵柄印刷層13bの下層(シート基材11側)に設ける。

【0030】オレフィン系熱可塑性エラストマーからなるシート基材11上に直接印刷層13を設けたり、あるいは接着剤層15を塗布することも可能であるが、インキや接着剤とシート基材11との接着力をより強固なものにする必要がある場合には、シート基材11表面裏面のいずれか一方または両方にプライマー層12(表面)、バックプライマー層10(裏面)を形成する、あるいはコロナ放電処理、プラズマ処理、オゾン処理などの易接着処理を施すことが好ましい。

【0031】上記のプライマー層12、バックプライマー層10(プライマー層はアンカー層とも呼称される)としては、例えばアクリル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、塩素化ポリプロピレン、塩素化ポリエチレンを用いることができる。特に塩素化ポリプロピレン又はウレタン樹脂が好ましい。

【0032】上記のアクリル樹脂としては、例えばポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチル、ポリ(メタ)アクリル酸プロピル、ポリ(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸メチル(メタ)アクリル酸ブチル共重合体、(メタ)アクリル酸エチル(メタ)アクリル酸ブチル共重合体、エチレン(メタ)アクリル酸メチル共重合体、スチレン(メタ)アクリル酸メチル共重合体などの(メタ)アクリル酸エステルを含む単独または共重合体からなるアクリル樹脂を用いることができる。ここで、(メタ)アクリルとは、アクリルまたはメタアクリルを意味するものとし、以下同様とする。

【0033】上記のウレタン樹脂(ポリウレタン)としては、ポリオール(多価アルコール)を主剤とし、イソシアネートを架橋剤(硬化剤)とするポリウレタンであり、上記のポリオールとしては分子中に2個以上の水酸基を有するもので、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アクリルポリオール、ポリ

エステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどを用いることができる。一方、イソシアネートとしては、分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネートが用いられ、例えば、2, 4トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、4, 4ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート、あるいはヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネートなどの脂肪族（乃至は脂環式）イソシアネートを用いることができる。或いは、これらのイソシアネートの付加体、又は多量体を用いることも出来る。例えば、トリレンジイソシアネートの付加体、トリレンジイソシアネートの3量体が挙げられる。

【0034】上記の図2の化粧シート1では、可視光透過性の表面保護シート16を用いて、表面保護シート16の基材シート11側の面に印刷層13を設ける方法の他に、さらに装飾処理を施してなる。即ち、シート基材11には顔料、染料などの着色剤16を添加して着色し、又、表面保護シート16の表面にはエンボス加工（熱プレス）あるいはヘアライン加工などにより凹凸形状の模様形成されてなる。そして表面保護シート16中にのみ無機系の紫外線吸収剤19を含有してなる。

【0035】また、シート基材11又は表面保護シート16に顔料などの着色剤14を添加して着色する場合には、着色剤として、例えば、チタン白、亜鉛華、弁柄、朱、群青、コバルトブルー、チタン黄、カーボンブラック等の無機顔料、イソインドリノン、ハンザイエローA、キナクリドン、パーマネントレッド4R、フタロシアニンブルー、インダスレンブルーRS、アニリンブラックなどの有機顔料（染料を含む）、アルミニウム、真鍮等の箔粉からなる金属顔料、二酸化チタン被覆雲母、塩基性炭酸鉛等の箔粉からなる真珠光沢（パール）顔料などを用いることができる。また、上記の着色剤を二種以上添加して用いることもできる。シート基材11の着色としては、透明（可視光透過性）でも不透明（隠蔽性、可視光吸収性）でもよいが通常は不透明着色とする。又特に、表面保護シートの場合は、下方の印刷層、基材シート中の着色剤14等を透視可能なように透明着色にする。

【0036】また、表面保護シート16のシート基材11と反対側の表面が凹凸形状の模様（凹凸模様）を有するように凹部16aを形成する方法としては、例えば、オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる表面保護シート16を加熱軟化させ、エンボス板で加圧、賦形し、冷却固定して形成することができる。この場合、公知の枚葉あるいは輪転式のエンボス機が用いることができる。凹凸形状により形成する模様としては、例えば、木目導管溝、石板表面凹凸（花崗岩劈開面など）、布表面テクスチャ、梨地、砂目、ヘアライン、万線条溝など

の模様を形成することができる。また、上記の模様を組み合わせて形成することもできる。又、必要に応じて凹部16aの内部に着色インキ18を公知のワイピング法によって充填することもできる。ワイピング用の着色インキ18としては、上記の印刷層14に用いることができるインキを用いることができる。

【0037】また、架橋性樹脂からなる上塗層17を表面保護シート16の表面に設けることが好ましい。図2では上塗層17は凹凸模様の凸部のみに設けられているが、勿論凹部、凸部を含む全面にわたって形成されていても良い。あるいは、この該架橋性樹脂をバインダーをして、該架橋性樹脂よりも高硬度の球状粒子とを含有する塗工組成物から上塗層17を形成してもよい。塗工に際しては、予めシート基材11の塗工面に前記の如き易接着処理を施すと、上塗層17と表面保護シート16との接着性更には耐摩耗性の向上の点で好ましい。

【0038】上記の架橋性樹脂（あるいは架橋性樹脂からなるバインダー）としては、例えば、電離放射線硬化型樹脂または熱硬化性樹脂（常温硬化型樹脂、2液反応硬化型樹脂を含む）など、従来公知の化粧材の架橋性樹脂として用いられる樹脂を用いることができる。

【0039】上記の電離放射線硬化型樹脂としては、例えば、分子中に（メタ）アクリロイル基等の重合性不飽和結合、チオール基、またはエポキシ基を有するプレポリマー、オリゴマー、および／またはモノマーを適宜混合した、電離放射線により硬化可能な組成物が用いられる。ここで、電離放射線とは、電磁波または荷電粒子線のうち分子を重合あるいは架橋し得るエネルギー量子を有するものを意味し、通常、紫外線または電子線が用いられる。

【0040】上記のプレポリマー、オリゴマーとしては、例えば、不飽和ジカルボン酸と多価アルコールの縮合物の不飽和ポリエステル類、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ポリオール（メタ）アクリレート、メラミン（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリレート類、カチオン重合型エポキシ化合物などを用いることができる。

【0041】上記のモノマーとしては、例えば、スチレン、 α メチルスチレンなどのスチレン系モノマー、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸ブトキシエチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸メトキシブチル、（メタ）アクリル酸フェニルなどの（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリル酸-2-（N, N-ジエチルアミノ）エチル、（メタ）アクリル酸-2-（N, N-ジベンジルアミノ）メチル、（メタ）アクリル酸-2-（N, N-ジエチルアミノ）プロピルなどの不飽和カルボン酸の置換アミノアルコールエステル類、アクリルアミド、メタクリルアミドなどの不飽和カルボン酸アミド

類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどの多官能性化合物、および/または分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物、例えばトリメチロールプロパントリメチルグリコレート、トリメチロールプロパントリチオプロピレート、ペンタエリスリトールテトラチオグリコールなどを用いることができる。

【0042】また、上記のような組成の電離放射線硬化性樹脂を硬化させるために紫外線を照射する場合には、光重合開始剤として、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 α -アミノキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、メタロセンを用いることができ、また、光重合促進剤(増感剤)として n -ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -ブチルホスフィンなどをさらに0.5~10重量%程度混合して用いることができる。

【0043】また、上記の熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂(2液硬化型ウレタンを含む)、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、珪素樹脂、ポリシロキサン樹脂などを用いることができる。また、上記の樹脂に必要に応じて架橋剤、重合開始剤などの硬化剤、重合促進剤などを添加して用いることができる。上記の硬化剤としては、通常、イソシアネートまたは有機スルホン酸塩がポリエステル系樹脂やポリウレタン系樹脂に、アミンがエポキシ樹脂に、また、メチルエチルケトンパーオキサイドなどの過酸化物やアゾイソブチルニトリルなどのラジカル開始剤が不飽和ポリエステルなどによく用いられる。

【0044】上記のイソシアネートとしては、2価以上の脂肪族または芳香族イソシアネートを用いることができるが、熱変色防止上、耐候性の点から脂肪族(乃至は脂環式)イソシアネートが望ましく、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネートなどを用いることができる。

【0045】上記の2液硬化型ウレタン樹脂としては、例えば、その分子構造中に水酸基を平均して2個以上有するポリオール化合物(前記の如きもの)からなる第1液と、ポリイソシアネート化合物(前記の如きもの)からなる第2液とを、水酸基とイソシアネート基の当量比が0.7~1.5になるように配合したものをを用いるこ

とができる。

【0046】上記のエポキシ樹脂としては、例えば、その分子構造中にエポキシ基を平均2個以上有するエポキシ樹脂と、エポキシ基と反応する活性水素を1分子中に3個以上有するモノアミンまたはポリアミンとを、エポキシ樹脂のエポキシ当量とモノアミンまたはポリアミンの活性水素当量の比が0.7~1.5になるように配合したものを用いることができる。

【0047】上記の架橋性樹脂よりも高硬度の球状粒子としては、真球状、球を偏平にした楕円球状、あるいは該真球状あるいは楕円球状に近い形状などのように、表面が滑らかな閉曲面で囲まれていればよい。球状粒子の表面には突起や角のない、いわゆるカッティングエッジのない球状が好ましい。球状粒子は同じ形の不定型の粒子を比較して、上塗層それ自身の耐磨耗性を大きく向上させるとともに、塗工装置を加工せず、塗膜の硬化後もこれと接する他の物を磨耗させず、さらに塗膜の透明度も高くなるという特徴があり、カッティングエッジがない場合が特にこの効果が大きい。

【0048】上記の球状粒子が上塗層17に含有される量としては、硬化後の架橋性樹脂からなるバインダー成分100重量部に対して5~20重量部程度とすることが好ましい。球状粒子の添加量が少ない場合には、耐磨耗性の向上などの球状粒子の添加による効果が十分発揮できないおそれがあり、一方、球状粒子の添加量が多すぎると、架橋性樹脂のバインダーとしても効果が損なわれ、塗膜の可撓性が低下するおそれや、塗工組成物の作業性が低下するなどの弊害がでてくる。

【0049】上記の球状粒子の粒子径は、平均粒径で1~50 μ mのものが好ましい。球状粒子の粒子径が小さすぎると上塗層17が不透明になるおそれがあり、耐磨耗性が低下する。また、大きすぎると、上塗層17の表面平滑性、塗膜可能性が低下するおそれがある他、塗工の際に均一に塗工することが困難となる。

【0050】上記の球状粒子の材質は、例えば、 α -アルミナ、シリカ、酸化クロム、酸化鉄、ダイヤモンドなどの無機粒子、および、架橋アクリル樹脂などの合成樹脂ビーズなどの有機樹脂粒子などを用いることができる。上記の α -アルミナとしては、溶融アルミナ、バイヤー法アルミナなどがあり、また、上記以外の無機粒子として、ジルコニア、チタニア、あるいはこれらと溶融アルミナ、バイヤー法アルミナなどとの共融混合物を用いることができる。これらの無機粒子の形状を球状にする方法としては、粉碎した不定型の上記無機化合物を融点以上の高温炉中に投入して溶融させ、表面張力を利用して球状にする方法や、上記無機化合物を融点以上の高温で溶融したものを霧状に吹き出して球状にする方法を用いることができる。

【0051】上記の球状粒子としては、非常に硬度が高く耐磨耗性に対する効果が大きいことと、球状のものが

比較的容易に得られるなどの理由から、球状の α -アルミナが特に好ましい。球状の α -アルミナは、特開平2-55269号公報に記載されているように、アルミナ水和物、ハロゲン化合物、硼素化合物などの鉱化剤あるいは結晶剤を、電融アルミナあるいは焼結アルミナの粉碎品に少量添加し、1400℃以上の温度で2時間以上処理することでアルミナ中のカッティングエッジが減少し、同時に形状が球形化したものが得られる。このような球状のアルミナは、昭和電工(株)より「球状アルミナ(Spherical Alumina)AS-10、AS-20、AS-30、AS-40、AS-50」として各種の平均粒径を有するものが市販されている。

【0052】上記の球状粒子には、表面処理を施すことができる。例えば、ステアリン酸などの脂肪酸で処理することで分散性が向上する。また、表面をシランカップリング剤で処理することで、バインダーとして使用する架橋性樹脂との間の密着性や塗工組成物中での粒子の分散性を向上させることができる。

【0053】上記の本実施形態の化粧シート1は、単板、合板、パーティクルボード、木質繊維板等の木質系板、硝子、陶磁器等のセラミックス基材、珪酸カルシウム、セメント等の非セラミックス窯業系基材、鉄、銅、アルミニウム等の金属基材などに貼付して用いることができる。基材の形状としては、シート(箔、フィルム)、板、立体形状物等各種形状の物が可能である。貼付にあたっては、通常接着剤を用いて接着することが可能で、この接着剤としては、例えば、感熱接着剤、溶剤活性型接着剤、電離放射線硬化性接着剤の中から用途に応じて選定することができ、ウレタン系樹脂、特に2液硬化型ウレタン樹脂を好ましく用いることができる。電離放射線硬化性接着剤、あるいは2液硬化型ウレタン樹脂としては、前述の上塗層17の架橋性樹脂に用いることができる電離放射線硬化性接着剤、あるいは2液硬化型ウレタン樹脂を用いることができる。

【0054】上記の本実施形態の化粧シートは、表面保護シート中に無機系紫外線吸収剤を含有しており、下層の形成されている印刷層の褪色を抑制して保護する機能を有しており、無機系紫外線吸収剤は製造工程でのエンボス加工時や製品としての長期間使用時に分解や浸出などのすることがないので、紫外線吸収能力が低下したり、エンボス加工用のローラーを汚染したり、あるいは上塗層との密着強度が低下したりすることがなく、耐熱性、耐久性および耐候性に優れ、生産性および品質安定性を向上することが可能である。

【0055】実施例

一方の面にコロナ放電処理(出力6kw、処理速度30m/min)を施した後、バックプライマー層(ポリエステルポリオールとトリレンジイソシアネートからなり、シリカ粒子を25重量%添加)を有するオレフィン

系熱可塑性エラストマーシート(高密度ポリエチレン60重量部、スチレン-ブタジエンゴム30重量部および炭酸カルシウム10重量部の混合物からなり、顔料(チタン白、カーボンブラックおよび黄鉛)を計5重量部添加して黄褐色に着色されている。膜厚80 μ m)をシート基材とし、そのバックプライマー層と反対側に、コロナ放電処理(出力6kW、処理速度30m/min)を施し、全面にプライマー層(ポリエステルポリオールとヘキサメチレンジイソシアネートからなる)を設け、その上層にベタ印刷層用のインキ(バインダー:アクリルポリオールにヘキサメチレンジイソシアネートを8重量%添加したもの、顔料:チタン白と弁柄と黄鉛との混合物)にて全面にベタで印刷して隠蔽着色となったベタ印刷層を形成し、さらにその上層に絵柄印刷層用のインキ(バインダー:アクリル樹脂と塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の8:2重量比混合物、顔料:弁柄主体)にてグラビア印刷法により木板目の木目絵柄を印刷した。その上層に接着剤層(アクリルポリオールとヘキサメチレンジイソシアネートの混合物、塗布量16g/m²)を設け、表面保護シートとしてオレフィン系熱可塑性エラストマーシート(アイソタクチックポリプロピレンのハードセグメント80重量部とアタクチックポリプロピレンのソフトセグメント20重量部との混合物からなり、無機系紫外線吸収剤(超微粒子酸化チタン)をこの混合物中に3重量%、ヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤を0.5重量%を添加している。厚さ80 μ m)を接着した。上記のようにして得られた積層シートを140℃に加熱して、表面保護シート表面にエンボス板を加圧、賦形して、木目導管模様の凹凸形状を形成してエンボス面とした。さらにその上層にコロナ放電処理を行った後、エンボス加工により形成した凹部の内部に、ワイピング法により着色インキ(バインダー:アクリルポリオールにヘキサメチレンジイソシアネートの混合物、顔料:弁柄とカーボンブラック)を充填し、上塗層(アクリルポリオールとヘキサメチレンジイソシアネートの混合物に超微粒子酸化セリウム0.2重量%とヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤を0.2重量%添加)を厚さ3 μ mに形成して、所望の化粧シートを得た。

【0056】上記のようにして形成した化粧シートは、エンボス加工等の熱加工時に紫外線吸収剤が溶出しないので、エンボス板に付着することがなくなってエンボス板の清掃作業が簡便となり、また、エンボス加工後ワイピング加工および上塗層を形成するまでの時間変動により密着強度が低下することがなくなり、生産性および品質安定性が向上した。

【0057】また、(ブラックパネル温度:63℃、降雨時間:120分中降雨(水のスプレー)18分間)という条件のW.O.M試験で3000時間経過時において化粧シートを構成する積層体の層間の密着強度はほとんど変化せず(1.5kg/inch幅以上の層間剥離

強度を保持し、又目視で目立つ程の変色・褪色・白化・亀裂等の外観変化も無く)、従来の化粧シートよりも耐候性を向上させることができた。

【0058】本発明は上記の実施の形態に限定されない。例えば、プライマー層、隠蔽層およびエンボス加工などによる表面の凹部は必要に応じて形成すればよく、省略することも可能である。また、上記の各層およびシート基材は単層構成でも多層の積層構成としてもよい。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更を行うことができる。

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、表面保護シート中に無機系紫外線吸収剤を含有しており、下層に形成されている印刷層の褪色を抑制して保護する機能を有しており、無機系紫外線吸収剤は製造工程でのエンボス加工時や製品としての長期間使用時に分解や浸出などのすることがないので、紫外線吸収能力が低下したり、エンボス加工

用のローラーを汚染したり、あるいは上塗層との密着強度が低下したりすることがなく、耐熱性、耐久性および耐候性に優れ、生産性および品質安定性を向上することが可能である。

【図面の簡単な説明】

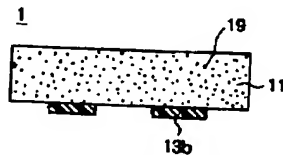
【図1】図1は、本発明の1実施形態にかかる化粧シートの断面図である。

【図2】図2は、本発明の別の実施形態にかかる化粧シートの断面図である。

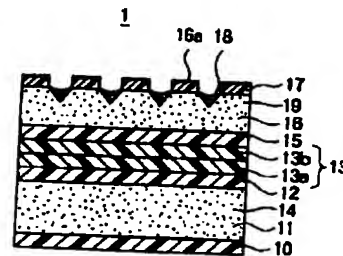
【符号の説明】

1…化粧シート、10…バックプライマー層、11…基材シート、12…プライマー層、13a…ベタ印刷層、13b…絵柄印刷層、13…印刷層、14…着色剤、15…接着剤層、16…表面保護シート、16a…エンボス凹部、17…上塗層、18…着色インキ、19…無機系紫外線吸収剤。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 09 K 15/30

E 04 F 13/00

識別記号

F I

C 09 K 15/30

E 04 F 13/00

B